

(1)

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-003619

(43)Date of publication of application : 07.01.2000

(51)Int.Cl.

H01B 1/12
 C08F 2/44
 C08F 20/28
 C08F290/06
 C08K 3/00
 C08L 33/14
 C08L 55/00
 H01M 10/40

(21)Application number : 10-164767

(71)Applicant : UNIV OSAKA

(22)Date of filing : 12.06.1998

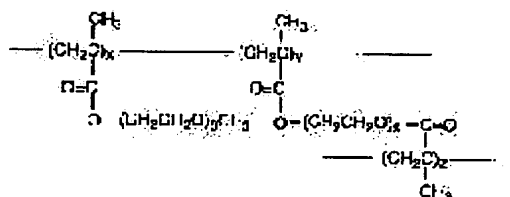
(72)Inventor : IMANAKA NOBUHITO
 MORITA MASAYUKI
 MACHIDA SHINYA

(54) MAGNESIUM-ION CONDUCTIVE SOLID ELECTROLYTE AND SOLID ELECTROLYTE BATTERY

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a solid electrolyte battery having high energy density and excellent in reliability and safety, by obtaining a solid electrolyte exhibiting high magnesium-ion conductivity.

SOLUTION: This electrolyte is a magnesium-ion conductive solid electrolyte made by polymerizing and curing poly-ether compounds containing a magnesium salt. At least, one kind of the poly-ether compounds has an acryloyl-group structure expressed by a general expression, $\text{CH}_2=\text{CR}_2-\text{COO}$ (R_2 is hydrogen or a lower alkyl group) on at least one end of a poly (alkylene-oxyde) expressed by a general expression, $-(\text{CH}_2-\text{CHR}_1-\text{O})-n$ [R_1 is hydrogen or a lower alkyl group: (n) is an integer of 1 to 20]. A structure of a synthesized high-polymer matrix is shown as an example in a figure.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 12.06.1998

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 22.02.2000

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-3619

(P2000-3619A)

(43) 公開日 平成12年1月7日(2000.1.7)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード(参考)
H 0 1 B 1/12		H 0 1 B 1/12	Z 4 J 0 0 2
C 0 8 F 2/44		C 0 8 F 2/44	A 4 J 0 1 1
20/28		20/28	4 J 0 2 7
290/06		290/06	4 J 1 0 0
C 0 8 K 3/00		C 0 8 K 3/00	5 H 0 2 9

審査請求 有 請求項の数 2 O L (全 8 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平10-164767

(22) 出願日 平成10年6月12日(1998.6.12)

特許法第30条第1項適用申請有り 平成10年3月20日
 社団法人電気化学会発行の「電気化学会第65回大会講演
 要旨集」に発表

(71) 出願人 391016945

大阪大学長

大阪府吹田市山田丘1番1号

(72) 発明者 今中 信人

兵庫県川西市東畦野4丁目1番14号

(72) 発明者 森田 昌行

山口県宇部市東小羽山町4丁目8番43号

(72) 発明者 町田 信也

兵庫県神戸市須磨区道正台1丁目1番6号
601

(74) 代理人 100059258

弁理士 杉村 暁秀 (外8名)

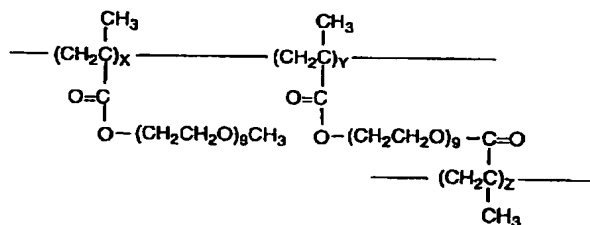
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 マグネシウムイオン伝導性固体電解質及び固体電解質電池

(57) 【要約】

【課題】 高いマグネシウムイオン伝導度を示す固体電解質を得、優れた特性を持つ固体電解質電池を提供する。

【解決手段】 マグネシウム塩を含有するポリエーテル化合物を重合硬化させたマグネシウムイオン伝導性固体電解質であって、ポリエーテル化合物の少なくとも一種が、一般式、 $-(CH_2-CHR^1-O)-$ (式中、 R^1 は水素又は低級アルキル基を示し、 n は1~20の整数を示す) で表されるポリ(アルキレンオキシド)の少なくとも一方の末端に、一般式、 $CH_2=CR^2-COO-$ (式中、 R^2 は水素又は低級アルキル基を示す) で表されるアクリロイル基構造を有しているマグネシウムイオン伝導性固体電解質。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】 マグネシウム塩を含有するポリエーテル化合物を重合硬化させたマグネシウムイオン伝導性固体電解質であって、

前記ポリエーテル化合物の少なくとも一種が、ポリ（アルキレンオキシド）の少なくとも一方の末端にアクリロイル基構造を有していることを特徴とする、マグネシウムイオン伝導性固体電解質。

【請求項 2】 マグネシウムイオン伝導性固体電解質を備える固体電解質電池であって、

前記マグネシウムイオン伝導性固体電解質が、マグネシウム塩を含有するポリエーテル化合物を重合硬化させることで得られており、前記ポリエーテル化合物の少なくとも一種が、ポリ（アルキレンオキシド）の末端の少なくとも一方にアクリロイル基構造を有していることを特徴とする、固体電解質電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、無機塩を分散した高分子化合物を主成分とする固体電解質電池に関する。

【0002】

【従来の技術】電池の電解質として従来用いられてきた液体電解質は、液漏れや蒸発、又は電極物質の溶出等、長期信頼性の点で問題がある。これに対して、固体電解質は、かかる問題がなく、電池構成が簡単になり、小形、薄形化も容易となる利点を持つ。

【0003】固体電解質材料としては、 β -アルミナやヨウ化銀等の無機化合物が知られている。しかし、それらは、一般に可動イオン種が限定されているばかりでなく、成形、薄膜化が困難な場合が多く、実用上の問題が多い。

【0004】一方、適当な構造を持つ高分子化合物（ポリマー）に無機塩類を分散、複合化した、いわゆる高分子固体電解質は、任意の形状に加工しやすく、薄膜化も容易であるため、これまでも種々の組成物が提案されている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】それら高分子固体電解質の多くは、リチウム又はナトリウム等の 1 価カチオン（陽イオン）からなる塩を含む系である。例えば、ポリ（エチレンオキシド）、ポリ（プロピレンオキシド）、ポリ（エピクロロヒドリン）等をベースポリマーとし、これにリチウムやナトリウムの塩を組み合わせた固体電解質、及びそれらを用いた固体電解質電池が提案されている。しかしながら、それら固体電解質のイオン伝導度は不十分であり、改善が求められている。

【0006】一方、2 以上の価数を持つカチオンが可動イオン種として働けば、電池反応で移動する電気量が大きくなるので、高容量密度及び高エネルギー密度の電池が構築できる。

【0007】このため、カルシウムやマグネシウム等の 2 価の価数を持つアルカリ土類金属の塩を含む高分子固体電解質も提案された。しかし、そのイオン伝導度は、リチウム塩やナトリウム塩を含む場合よりも更に低い。また、それらは、固体電解質中をカチオンが移動する割合、即ちカチオン輸率が著しく低く、実用に適したものとはいえない。

【0008】多様化する二次電池用途に対応するために、新たな電池材料の探索が行われている。その中で、マグネシウムイオン (Mg^{2+}) 伝導体は、Mg 二次電池のキーマテリアルであるにもかかわらず、固体状態で高い Mg^{2+} イオン伝導性を示す固体電解質材料は報告されていない。

【0009】本発明は、エチレンオキシド (EO) 繰り返し単位を有する架橋ポリマーに Mg 塩を溶解した複合体を合成し、高いイオン伝導度を示す固体電解質を得、それによって、優れた特性を有する固体電解質電池を提供することを目的とする。

【0010】

【課題を解決するための手段】本発明は、マグネシウム塩を含有するポリエーテル化合物を重合硬化させたマグネシウムイオン伝導性固体電解質であって、前記ポリエーテル化合物の少なくとも一種が、ポリ（アルキレンオキシド）の少なくとも一方の末端にアクリロイル基構造を有している、マグネシウムイオン伝導性固体電解質、及びこれを用いた固体電解質電池に係るものである。

【0011】本発明は、イオン伝導性固体電解質として、多価カチオンの分散及び移動に適した高分子マトリックス構造が見出されたことに基づく。

【0012】本発明者は、固体電解質のベースポリマーとして、マグネシウムイオン伝導性の高い架橋ポリマーが得られるようにポリエチレンオキシドを変性させ、ベースポリマーである高分子マトリックス構造を 2 価のマグネシウムイオンの分散及び移動に適したものとすることで、このイオンが伝導可能で、かつ電極との接合性に優れた固体電解質が得られることを突き止め、本発明を完成させた。

【0013】本発明では、従来のベースポリマーを合成するために用いられていたポリ（アルキレンオキシド）を、マグネシウムイオン伝導性の高い架橋ポリマーが得られるように変性する。かかる変性は、ポリ（アルキレンオキシド）からなるポリエーテル化合物が重合する際に架橋を形成するように、かかるポリエーテル化合物に、アクリロイル基構造を導入することによって得られる。

【0014】これまでの高分子固体電解質のほとんどは、容量密度やエネルギー密度が低くなる 1 価カチオンを伝導種とするものであった。それらの系では、構造設計に限界があり、2 以上の価数をもつカチオンを移動種とすることも困難であり、電池への応用に対しても構成

技術やその性能に限界があった。

【0015】本発明者は、かかる従来の高分子固体電解質の欠点が直鎖構造のポリエチレンオキシド等からなる高分子マトリックスに由来し、無機リチウム塩等をこれらのマトリックス中に溶解分散させることにあったと考えた。

【0016】従来のポリエーテル化合物を重合して得られるマトリックスは、直鎖ポリエチレンオキシド等からなる線状の高分子から形成される。本発明者の研究は、かかるマトリックスをベースポリマーとするイオン伝導性固体電解質が、多価カチオンの分散及び移動が不十分で、電解質として有効に機能できず、その結果、得られる固体電解質のイオン伝導度やイオン輸率が低くなることを明らかにした。

【0017】本発明では、ポリエーテル化合物を重合させて高分子マトリックスを形成する際に、このポリエーテル化合物の少なくとも一種に、アクリロイル基構造を有するポリ(アルキレンオキシド)を用いる。

【0018】従来は、ポリエーテル化合物として、ポリ(アルキレンオキシド)構造のみからなる化合物を用い、これを重合させていたために、得られる高分子は線状構造に限られていた。本発明では、このポリ(アルキレンオキシド)構造のみからなる従来用いられていたポリエーテル化合物に、アクリロイル基構造を導入し、この化合物を重合させることによって、得られる線状高分子の相互間に架橋構造を提供する。結果として、本発明のイオン伝導性固体電解質では、ベースポリマーが網目構造を有する高分子から形成される。

【0019】本発明者は、かかる網目構造を有する高分子が、イオン伝導性固体電解質のベースポリマーとして、多価カチオンの分散及び移動に有効に働くことを明らかにした。本発明では、かかる網目構造を有する高分子は、従来の直線状の高分子と比べて、多価カチオンの分散及び移動に適した網目を有し、広範な温度範囲にわたり安定した網目構造を示す。

【0020】本発明によれば、イオン伝導性固体電解質の移動電荷数が従来電解質よりも大きく、電池構成が技術的に容易になるため、高いエネルギー密度をもち、信頼性及び安全性に優れた全固体電池を構成することができる。

【0021】

【発明の実施の形態】本発明にかかるポリエーテル化合物としては、その少なくとも一種が、一般式 $(\text{CH}_2-\text{CHR}^1)_n-\text{O}-$ 、(式中、 R^1 は水素又は低級アルキル基を示し、 n は1~20の整数を示す)で表されるポリ(アルキレンオキシド)の少なくとも一方の末端に一般式 $\text{CH}_2=\text{CR}^2-\text{COO}-$ (式中、 R^2 は水素又は低級アルキル基を示す)で表されるアクリロイル基構造を有することができる。かかる化合物は、重合硬化する際、ポリ(アルキレンオキシド)鎖同士に架橋構造を提供し、得られる高分子に網目

構造が形成される。

【0022】かかるアルキレンオキシドは、 R^1 が水素であるエチレンオキシドが好ましい。 R^1 が水素であれば、低級アルキル基の場合に比べて、マグネシウム塩の溶解度が大きく、重合硬化後の電解質の機械的強度が優れているからである。

【0023】かかるアルキレンオキシド構造の繰返し数 n は、1~20の整数が好ましい。 n が20を超えると、原料ポリエーテル化合物が常温(室温)で固体となり、マグネシウム塩を溶解する方法が煩雑になるからである。

【0024】かかるアクリロイル基構造には、アクリロイル基やメタクリロイル基が導入された構造が含まれるが、 R^2 がメチルであるメタクリル基が導入された構造が好ましい。メタクリル基を導入すれば、重合硬化後に、柔軟性に優れる電解質が得られるからである。

【0025】本発明にかかるアクリロイル基構造を有するポリエーテル化合物は、アクリロイル変性又はメタクリロイル変性ポリ(アルキレンオキシド)とも称され、ポリ(アルキレンオキシド)鎖に架橋構造を提供すればよい。かかる化合物には、例えば、トリ(エチレングリコール)モノアクリレート、テトラ(エチレングリコール)モノアクリレート、ポリ(エチレングリコール)モノアクリレート、トリ(エチレングリコール)ジアクリレート、テトラ(エチレングリコール)ジアクリレート、ポリ(エチレングリコール)ジアクリレート、トリ(エチレングリコール)モノメタクリレート、テトラ(エチレングリコール)モノメタクリレート、ポリ(エチレングリコール)モノメタグリレート、トリ(エチレングリコール)ジメタクリレート、テトラ(エチレングリコール)ジメタクリレート、及び上記化合物中のエチレングリコール構造をプロピレングリコール構造に替えた化合物等が挙げられる。

【0026】また、本発明にかかるポリエーテル化合物としては、得られる高分子に上記網目構造を提供するアクリロイル基構造を有するポリ(アルキレンオキシド)に加え、従来の直鎖高分子を形成する種々のポリエーテル化合物も用いられる。かかるポリエーテル化合物としては、特に制限されるものでなく、例えば、トリ(エチレングリコール)ジメチルエーテル、テトラ(エチレングリコール)ジメチルエーテル、ポリ(エチレングリコール)ジメチルエーテル等、及び上記化合物中のエチレングリコール構造をプロピレングリコール構造に替えた化合物等を挙げることができる。

【0027】本発明では、得られる高分子に網目構造が形成されれば、かかる直鎖高分子を形成するポリエーテル化合物の割合は問題とならない。但し、かかる任意成分としてのポリエーテル化合物の割合を高くすると、得られる固体電解質のマグネシウムイオン伝導度は高くな

る傾向にあるが、固体電解質の機械的強度は低下する傾向にある。

【0028】したがって、かかる直鎖高分子を形成するポリエーテル化合物の割合は、アクリロイル基構造を有するポリ（アルキレンオキシド）100重量部に対して、20～400重量部が好ましい。20重量部未満だと、イオン伝導度を高める働きが弱く、400重量部を超えると、固体電解質の機械的強度が低下する。

【0029】上記いずれのポリエーテル化合物の分子量も、とくに制限はなく、通常、150～10000、好ましくは200～2000のものが用いられる。分子量が150未満では、沸点が低いために、作製した固体電解質が常温においてもポリエーテル化合物を蒸発により散失し、変質しやすい。また、分子量が10000を超えると、常温で固体であるため、電解質の作製方法（塩の溶解など）が煩雑となり、また電解質のイオン伝導度を高める作用も弱い。

【0030】本発明におけるマグネシウム塩の具体例としては、 $MgCl_2$ 、 $MgBr_2$ 、 MgI_2 、 $Mg(NO_3)_2$ 、 $Mg(ClO_4)_2$ 、 $Mg(SCN)_2$ 、 $Mg(CF_3SO_2)_2$ 、 $Mg(BF_4)_2$ 、 $Mg(PF_6)_2$ 、 $Mg(CF_3SO_2)_2 \cdot N$ 、 $Mg(C_2F_5SO_2)_2 \cdot N$ などの塩を用いることができる。上記マグネシウム塩は2種以上併用することができる。

【0031】これらの塩の中では、特に、 $Mg(ClO_4)_2$ 及び $Mg(CF_3SO_2)_2$ が好ましく、中でも $Mg(ClO_4)_2$ が更に好ましい。 $Mg(ClO_4)_2$ を用いた固体電解質は、 $Mg(CF_3SO_2)_2$ を用いた系よりも、イオン伝導度が高くなる傾向がある。

【0032】上記マグネシウム塩の含有量は、ポリエーテル化合物のアルキレンオキシド単位（以下、EOと略称する）に対する割合、 $(Mg/EO) \times 100$ （モル％）が、0.1～30モル％又は80～99.5モル％となる量が好ましい。マグネシウム塩含有量が少なすぎる（0.1モル％未満）と、イオンの数が少ないため伝導度が低くなる。また、マグネシウム塩含有量が多すぎる（30～80モル％）と、塩が解離せず均一相とならないためイオン伝導度が低くなる。更に、塩含有量が大過剰（80～99.5モル％）の時は一種の融解塩状態になるため高い伝導度が得られるが、99.5モル％を超えると、イオン伝導性固体電解質を薄膜に成形するのが困難となる。

【0033】マグネシウム塩と全く同様にして、他のアルカリ土類金属の塩も用いることができる。すなわち、Ca、Sr、Ba等の塩もMg塩と同様に用いることができるが、それらは一般にMg塩に比べてポリエーテル化合物中の溶解性が低く、そのため得られた電解質の伝導度も低くなる傾向にある。

【0034】本発明においては、上記ポリエーテル化合物とマグネシウム塩に加えて、有機溶媒を添加してもよい。有機溶媒の具体例としては、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジ

エチルカーボネート、ガンマーブチロラクトン、テトラヒドロフラン、ジメトキシエタン、ジメチルホルムアミド、ジエチルホルムアミド、アセトニトリル、ジオキソラン、スルホラン等を挙げることができる。有機溶媒は2種以上併用することができる。

【0035】有機溶媒の含有量は、前記ポリエーテル化合物100重量部に対して、800重量部以下が好ましく、500重量部以下がより好ましい。有機溶媒の含有量が800重量部より多いと、硬化物の機械的強度が低下し、また有機溶媒の蒸発散失による硬化物の経時的な組成変化が大きくなるので、実用上好ましくない。

【0036】本発明のマグネシウムイオン伝導性固体電解質は、ポリエーテル化合物中のアルキレンオキシド基の分子運動とマグネシウムイオンの相互作用によりイオン伝導性が発現するものである。したがって、有機溶媒の添加は、可塑化による効果のみならず、アルキレンオキシド基とマグネシウムイオンとの間の相互作用の強さを制御することによって、マグネシウムイオンの輸率を改善する効果も持っている。

【0037】前記各成分からなる組成物を重合硬化させるには、好ましくは、紫外線、可視光線、電子線等の活性光線を照射する方法、又は加熱する方法が用いられる。活性光線を照射する方法によるならば、上記組成物に光重合開始剤として、アセトフェノン、アントラキノン、2、2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン等を添加しておくことが好ましい。また、加熱する方法による場合は、上記組成物に重合開始剤として、過酸化ベンゾイル、過酸化メチルエチルケトン等を添加しておくことが好ましい。

【0038】上記組成物を硬化、薄膜化する方法としては、アルミニウム、銅、ステンレス鋼等の金属又はガラス等の基材に、上記組成物を、例えば、ドクターブレード、シルクスクリーン、スピンコーティング、ローラーコーティング等の方法を用いて均一な厚さになるように塗布し、塗布後の膜に活性光線を照射するか、塗布後の膜を加熱するかして硬化、薄膜化する方法を挙げることができる。

【0039】本発明の固体電解質電池は、このようにして合成した電解質薄膜を電極活物質上に貼り付けて構成することができる。また、かかる電池は、上記の組成物を電極活物質上に直接塗布し、これを硬化させて電解質薄膜を形成させてもよい。

【0040】かかる電極活物質のうち、負極活物質としては、マグネシウム金属やマグネシウムを含む合金、炭素質材料、あるいは五酸化バナジウム、五酸化ニオブ、二酸化チタン等の金属酸化物、あるいは二硫化チタン、二硫化モリブデン等の金属硫化物等が挙げられる。

【0041】また、正極活物質としては、特に制限はないが、例えば、二酸化コバルト、酸化ニッケル、二酸化マンガ、五酸化バナジウム、三酸化モリブデン等が挙

げられる。

【0042】本発明における電池形成は、例えば、次のようにして行うことができる。正極活物質に、黒鉛、アセチレンブラック等の導電補助剤と、テフロン粉等の結着剤を混合したものを加圧成形し、更に加熱処理して正極板を作成する。また、負極活物質として、例えば、マグネシウム金属のシート上に前記の電解質作成のための組成物を塗布し、硬化して固体電解質の薄膜を形成する。この薄膜上に上記の正極板を積層して電池とすることができる。

【0043】

【実施例】以下に、図面を参照して、マグネシウムイオン伝導性の高分子固体電解質とそれを用いた全固体電池の構成例に基づき、本発明を説明する。

【0044】(1) 電解質薄膜の作製

図1は、本実施例にかかる3種のモノマーの化学式である。図2は、本実施例で合成した高分子マトリックスの構造を示す。

【0045】本実施例では、ポリエーテル化合物として、図1(a)に示す分子量約400のポリ(エチレングリコール)ジメチルエーテル(PEGDM)と、2種のメタクリロイル変性ポリエチレンオキシドとして、図1(b)に示すメトキシポリ(エチレングリコール)モノメタクリレート(PEMM)及び図1(c)に示すポリ(エチレングリコール)ジメタクリレート(PEDM)とを重量比4:3:1で混合した。

【0046】この混合物に、Mg/EOが1/32(実施例1)、1/64(実施例2)及び1/128(実施例3)のモル比になるように、過塩素酸マグネシウム無水物 $Mg(ClO_4)_2$ を溶解した。更に、この組成物に、光重合開始剤として、2,2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノンを0.2重量%加え、均一溶液とした。

【0047】この溶液をアルミニウムシヤーレ上に流延し、6Wの紫外線ランプを用いて紫外光を15分間照射してラジカル重合させることにより、組成物を硬化させた。これにより、均一組成の無色透明の薄膜(厚み0.5mm)を得た(実施例1~3)。この操作で重合した高分子マトリックスの構造は図2のように表され、モノマー中に加えられた $Mg(ClO_4)_2$ は高分子マトリックスに均一に溶解分散されていることがわかった。得られたマグネシウム塩含有高分子複合体は、一般式としてポリエーテル含有ポリ(エチレンオキシド)-ポリ(メタクリル酸エステル)-グラフト重合体((PEO-PMMA)/PEGDM/MgX)で表される(Xはアニオンを示し、この例では、X= ClO_4 である)。

【0048】また、 $Mg(ClO_4)_2$ の代わりに、 $Mg(CF_3SO_3)_2$ を用い、ポリエーテル含有ポリ(エチレンオキシド)-ポリ(メタクリル酸エステル)-グラフト重合体((PEO-PMMA)/PEGDM/Mg(CF_3SO_3))からなる薄膜を作製した(実施例4)。

【0049】実施例1~3において、 $Mg(ClO_4)_2$ ：無水物の代わりに $LiClO_4$ 無水物を用いた以外は、実施例1~3と同様にして、ポリエーテル含有ポリ(エチレンオキシド)-ポリ(メタクリル酸エステル)-グラフト重合体((PEO-PMMA)/PEGDM/ $LiClO_4$)を無色透明の薄膜(厚み0.5mm)として得た(比較例1~3)。これらの薄膜は、それぞれ、Li/EOが1/32(比較例1)、1/64(比較例2)及び1/128(比較例3)のモル比に対応する。また、希土類金属塩を含有する複合体も同条件で合成した(比較例4)。

【0050】(2) 電解質のイオン伝導度測定

(1)で作製した電解質薄膜をそれぞれ直径13mmの円形に切り出し、2枚のステンレス鋼電極を持つ伝導度測定セルに装着し、これらの薄膜のイオン伝導度を20~60℃の温度範囲で交流法(10kHz)により測定した。図3は、薄膜のイオン伝導度の対数を測定温度に対してプロットしたグラフである。

【0051】 $Mg(ClO_4)_2$ を含む複合体(実施例1~3)のイオン伝導度の温度依存性を $LiClO_4$ 含有複合体(比較例1~3)の伝導度と比較した。図3には、3種の((PEO-PMMA)/PEGDM/ $Mg(ClO_4)_2$)、即ち、●(Mg/EOが1/32、実施例1)、▼(1/64、実施例2)及び◆(1/128、実施例3)のイオン伝導度の温度依存性を示す。図3に示すように、伝導度は複合体中の Mg^{2+} 濃度の増加とともに高くなり、 $Mg^{2+}/EO = 1/32$ の場合、30℃で約 $1 \times 10^{-4} \text{ Scm}^{-1}$ の伝導度を示す。

【0052】比較のために、マグネシウム塩の代わりにリチウム塩を溶解分散した3種の複合体((PEO-PMMA)/PEGDM/ $LiClO_4$)の伝導度測定結果を○(Mg/EOが1/32、比較例1)、▽(1/64、比較例2)及び◇(1/128、比較例3)で示す。塩濃度が低い場合、特に高温領域で、マグネシウム塩を含む系(実施例1~3)の伝導度はリチウム塩を含む系(比較例1~3)よりも高い伝導度を示した。塩濃度が高かつ測定温度が低い場合は、マグネシウム塩とリチウム塩で伝導度の違いは顕著でない。これは、特に高い塩濃度を含む系では、ポリマーマトリックス中でのイオン会合がMg塩でより顕著であることを示唆する。

【0053】比較例4の希土類金属塩を含有する複合体は、希土類元素の種類に依存するものの、そのイオン伝導度はマグネシウム塩の場合の1/2~1/10程度と低かった。

【0054】図示してはいないが、 $Mg(CF_3SO_3)_2$ を用いた系(実施例4)の伝導度は、 $Mg(ClO_4)_2$ を用いた系(実施例1~3)よりも低い結果となった。最高の伝導度としては、 $5 \times 10^{-4} \text{ Scm}^{-1}$ (30℃)を得た(実施例1で塩の種類を変えた以外同条件で作製した $[Mg^{2+}]/[EO] = 1/32$ の導電性薄膜)。この伝導度は、従来の直鎖ポリエチレンオキシドを用いたPEO/ $Mg(ClO_4)_2$ 系で報告されている値よりも数桁高いものであった。

【0055】実施例1～4の薄膜では、いずれも、そのイオン伝導度がポリマーマトリックス組成に依存し、複合体中のPEGDM 比を高くすると、その伝導度は高くなる傾向にあったが、機械的強度は低下した。また、実施例1～4の薄膜は、広い温度範囲で安定であり、長期間その性質が変化しない特長を有していた。

【0056】(3) カチオン輸率の測定

(1)の方法で作製した実施例1～4の電解質薄膜を直径13mmの円形に切り出し、2枚の白金板電極をもつ電解セルに装着し、乾燥Ar雰囲気下の直流分極による電流応答からアニオンの移動度を求めた。また、これらの薄膜を、2枚のマグネシウム板電極を持つ電解セルに装着し、乾燥Ar雰囲気下の直流分極による電流応答から、カチオンの移動度を求めた。それらの各イオンの移動度から、カチオン（マグネシウムイオン）輸率を計算した。

【0057】実施例1～4の薄膜で得られたカチオン輸率は、従来のPEO/Mg(ClO₄)₂系ではほとんど0であると報告されているのに対し、0.2以上であった。なお、最高0.3のカチオン輸率が得られた（実施例4、すなわちMg(CF₃SO₃)₂を用いた系）。Mg(CF₃SO₃)₂を含む系では伝導度はやや低いものの陽イオン輸率がやや高いので、工学的には利用価値がある。

【0058】(4) 固体電解質電池の作製

金属マグネシウムを負極とし、五酸化バナジウム(V₂O₅)を正極とするコイン形電池を構成した。図4は、この固体電解質電池の構造を示す概略図である。

【0059】五酸化バナジウム粉末75mgにアセチレンブラック28mgとポリ（テトラフルオロエチレン）粉末5mgを加えめのう乳鉢中でよく混合し、直径13mmのニッケル網上で加圧成形して正極ペレットを得た。直径20mmのス

テンレス鋼製ケース1にニッケル網の集電体2を介して上記正極ペレット3を配置した。

【0060】実施例1～4の固体電解質薄膜4を正極ペレット3上にのせ、更にその上にマグネシウムシート5をのせた。マグネシウムシート5の上面には導電性テープ6とニッケル網からなる集電体7を配置し、その上にガスケット8をのせた。最後に、負極端子を兼ねるステンレス製キャップ9で全体を密封してコイン形の電池を構成した（実施例5～8）。実施例5～8の電池は、実施例1～4の固体電解質薄膜にそれぞれ対応する。

【0061】(5) 固体電解質電池の特性

* 作製した実施例5～8の4種の固体電解質電池の開回路電圧を測定した。これらの電池は、いずれも、電池組立後、800時間以上2.0Vの開回路電圧を維持した。また、これらの電池は、0.3Am⁻²の電流密度での放電が可能であった。

【0062】

【発明の効果】以上述べたように、本発明によれば、2以上の価数を持つカチオンが移動可能な固体電解質を作製する技術とその固体電解質を用いた固体電解質電池を提供することができる。

【0063】本発明によれば、イオン伝導性固体電解質の高分子マトリックスを多価カチオンの分散と移動に適した構造とすることで、2価のマグネシウムイオンが伝導可能で、かつ電極との接合性に優れた固体電解質を得ることができる。

【0064】また、本発明によれば、多価カチオンである2価のマグネシウムイオンをイオン伝導種とすることができ、移動電荷数が従来の電解質よりも大きく、かつ電池構成が技術的に容易になるため、高いエネルギー密度をもつ全固体電池が構成できる。

【図面の簡単な説明】

【図1】(a)は、本発明にかかるPEGDMの化学式である。(b)は、本発明にかかるPEMMの化学式である。(c)は、本発明にかかるPEDMの化学式である。

【図2】本発明で合成した一例の高分子マトリックスの構造を示す模式図である。

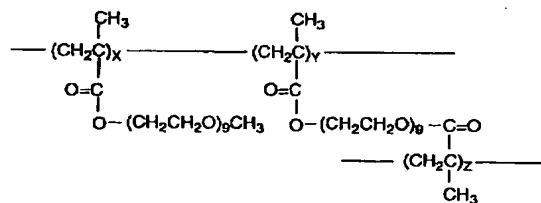
【図3】本発明にかかる固体電解質薄膜のイオン伝導度の対数を測定温度に対してプロットしたグラフである。

【図4】本発明にかかる一例の固体電解質電池の構造を示す概略図である。

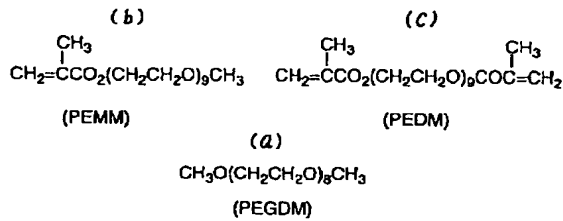
【符号の説明】

- 1 ステンレス鋼製ケース
- 2 正極集電体
- 3 正極ペレット
- 4 固体電解質薄膜
- 5 マグネシウムシート
- 6 導電性テープ
- 7 負極集電体
- 8 ガスケット
- * 9 ステンレス製キャップ

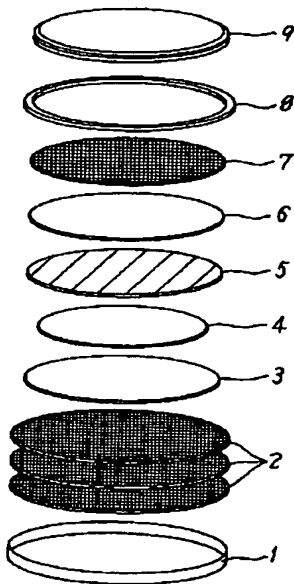
【図2】



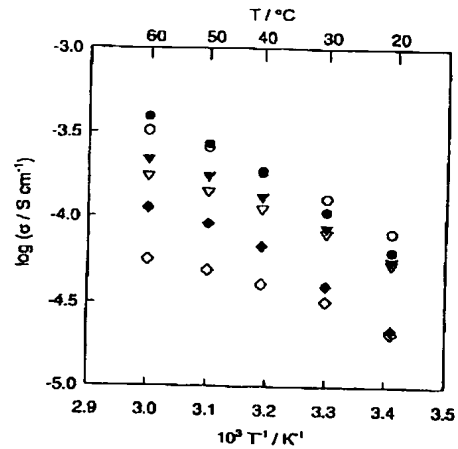
【図1】



【図4】



【図3】



●: Mg^{2+} ($[\text{Mg}^{2+}]/[\text{EO}] = 1/32$), ○: Li^{+} ($[\text{Li}^{+}]/[\text{EO}] = 1/32$),
 ▼: Mg^{2+} ($[\text{Mg}^{2+}]/[\text{EO}] = 1/64$), ▽: Li^{+} ($[\text{Li}^{+}]/[\text{EO}] = 1/64$),
 ◆: Mg^{2+} ($[\text{Mg}^{2+}]/[\text{EO}] = 1/128$), ◇: Li^{+} ($[\text{Li}^{+}]/[\text{EO}] = 1/128$).

【手続補正書】

【提出日】平成11年5月6日(1999. 5. 6)

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】特許請求の範囲

【補正方法】変更

【補正内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】 網状マトリックスを含み、前記網状マトリックスが、ポリ(アルキレンオキシド)の少なくとも一方の末端のアクリロイル基の重合反応によって形成されており、マグネシウム塩を含有するマグネシウムイオン伝導性固体電解質であって、前記網状マトリックス中に、直鎖高分子を形成するポリエーテル化合物が分散していることを特徴とする、マグネシウムイオン伝導性固体電解質。

【請求項2】 請求項1記載のマグネシウムイオン伝導性固体電解質を備えることを特徴とする、固体電解質電池。

池。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0010

【補正方法】変更

【補正内容】

【0010】

【課題を解決するための手段】本発明は、網状マトリックスを含み、前記網状マトリックスが、ポリ(アルキレンオキシド)の少なくとも一方の末端のアクリロイル基の重合反応によって形成されており、マグネシウム塩を含有するマグネシウムイオン伝導性固体電解質であって、前記網状マトリックス中に、直鎖高分子を形成するポリエーテル化合物が分散している、マグネシウムイオン伝導性固体電解質、及びこれを用いた固体電解質電池に係るものである。

【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0027

【補正方法】変更

【補正内容】

【0027】本発明では、得られる高分子に網目構造が*

* 形成されれば、かかる直鎖高分子を形成するポリエーテル化合物の割合は問題とならない。但し、かかるポリエーテル化合物の割合を高くすると、得られる固体電解質のマグネシウムイオン伝導度は高くなる傾向にあるが、固体電解質の機械的強度は低下する傾向にある。

フロントページの続き

(51) Int. Cl. ⁷	識別記号	F I	テ-マコード (参考)
C 0 8 L 33/14		C 0 8 L 33/14	
55/00		55/00	
H 0 1 M 10/40		H 0 1 M 10/40	B

F ターム (参考) 4J002 BG071 CE001 DD026 DD066
 DE196 DF036 DG016 DK006
 4J011 PA06 PA08 PA09 PA69 PB27
 PC02
 4J027 AC02 AC03 AC04 AC06 AJ08
 BA01 CA09 CA13 CA14 CA15
 CA16 CB03 CB10 CC02 CC04
 CC05 CC06
 4J100 AL08P AL66P BA03P BA08P
 CA01 CA03 CA23 CA27 DA56
 JA15 JA45
 5H029 AJ02 AJ05 AK02 AL02 AL04
 AL06 AL11 AM02 AM03 AM04
 AM05 AM12 AM16 BJ03 CJ11